

L4 ANSWER 11 OF 14 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN
AN 1994:435021 CAPLUS

DN 121:35021

TI Preparation of keto acid as intermediate for fluoran compounds

IN Sakamoto, Naoya; Ooyoshi, Hajime; Ito, Teruo

PA Mitsui Petrochemical Industries, Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

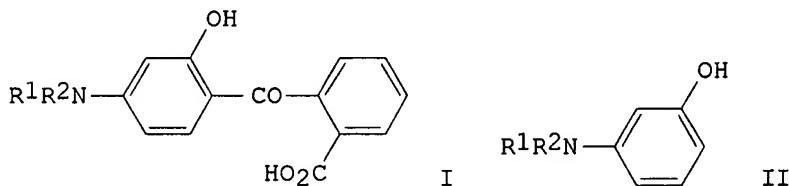
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 06100512	A2	19940412	JP 1992-253308	19920922
	JP 3181107	B2	20010703		
PRAI	JP 1992-253308		19920922		
OS	CASREACT 121:35021; MARPAT 121:35021				
GI					



AB Aminohydroxybenzophenonecarboxylic acid derivs. (I; R1, R2 = C1-6 alkyl, C4-8 cycloalkyl), useful as intermediates for fluoran compds. which in turn are used as dyes for pressure- and heat-sensitive recording, are prepared by reaction of m-aminophenol derivs. (II; R1, R2 = same as above) with phthalic anhydride in a water-soluble aliphatic lower carboxylic acid (preferably AcOH) and adding water or a mixed solvent of water and a water-soluble organic solvent (preferably MeOH) to the reaction liquid for crystallization

of keto acids. The keto acids are readily separated from the reaction mixture by crystallization in high yields. This process does not discharge any neutralization waste water. Thus, 1.75 g II (R1 = Et, R2 = isoamyl), 66.6 g phthalic anhydride, and 37.5 mL AcOH were reacted at 80° for 9 h under N and then cooled to 60° followed by adding 250 mL H2O-MeOH (4/6 vol ratio), gradually cooling the resulting mixture from 60° for crystallization, centrifuging and filtration of precipitated crystals, and rinsing them with H2O-MeOH (same vol ratio), and drying to give 72.1 g keto acid I (R1 = Et, R2 = isoamyl) of 98.9% purity.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100512

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 C 229/52
227/18

識別記号
8930-4H
8930-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号

特願平4-253308

(22)出願日

平成4年(1992)9月22日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 坂本直哉

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 大吉初

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 伊藤輝雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 牧野逸郎

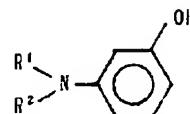
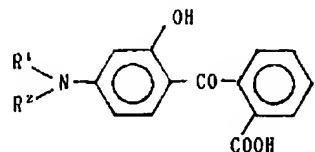
(54)【発明の名称】 ケト酸の製造方法

(57)【要約】

【目的】感圧記録用又は感熱記録用の色素として有用なフルオラン化合物の重要な製造中間体であるケト酸を、アルカリ等を用いることなく、従つて、中和排水等を生じることなく、簡単なプロセスにて工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

【構成】一般式(I)

【化1】



(式中、R¹及びR²は前記と同じである。)で表わされる

m-アミノフェノール誘導体と無水フタル酸とを水溶性の低級カルボン酸類中で反応させてケト化を行ない、

(b)次いで、得られた反応液に水、又は水と水溶性有機溶剤との混合溶剤を加え、晶析して、結晶を得ることがなる。

(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基又は炭素数4~8のシクロアルキル基を示す。)で表わされるケト酸の製造方法であつて、(a)一般式(II)

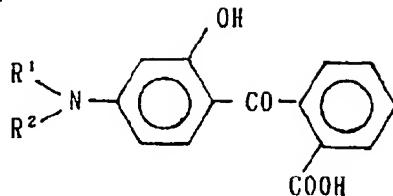
【化2】

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)

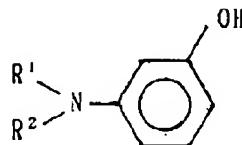
【化1】



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～8のシクロアルキル基を示す。)で表わされるケト酸の製造方法であつて、

(a) 一般式(II)

【化2】



(式中、R¹及びR²は前記と同じである。)で表わされるm-アミノフェノール誘導体と無水フタル酸とを水溶性の脂肪族低級カルボン酸中で反応させてケト化を行ない、

(b) 次いで、得られた反応液に水、又は水と水溶性有機溶剤との混合溶剤を加え、晶析して、ケト酸の結晶を得ることを特徴とするケト酸の製造方法。

【請求項2】水溶性の脂肪族低級カルボン酸が酢酸である請求項1に記載の方法。

【請求項3】晶析のための混合溶剤が水と酢酸との混合溶剤又は水とメタノールとの混合溶剤又は水と酢酸とメタノールとの混合溶剤である請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はケト酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】N,N-ジアルキル-m-アミノフェノールを無水フタル酸と反応させて得られるケト酸は、感圧記録用又は感熱記録用の色素として有用なフルオラン化合物の製造中間体として重要である。従来、上記ケト酸は、トルエン、キシレン等の不活性反応溶剤中、N,N-ジアルキル-m-アミノフェノール1モルに対して無水フタル酸0.5～2モルを80～150℃の温度で均一な溶液中で反応させることによつて製造されている。このような方法によれば、通常、生成したケト酸をアルカリ水溶液等によつて抽出し、更に、酸析させることによつて、生成したケト酸が反応混合物から分離されている。従つて、このような方法によれば、工程数が多いのみならず、大量の中和排水が生じる。

【0003】

2

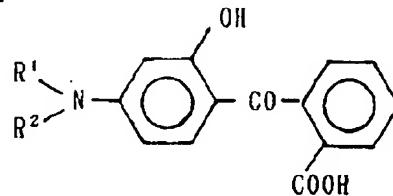
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のケト酸の製造方法における上記したような問題を解決するためになされたものであつて、反応混合物から容易にケト酸を分離することができ、更に、中和排水等を生じないので、工業的に有利なケト酸の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によるケト酸の製造方法は、一般式(I)

【0005】

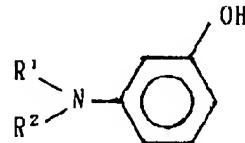
【化3】



【0006】(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～8のシクロアルキル基を示す。)で表わされるケト酸の製造方法であつて、(a) 一般式(II)

【0007】

【化4】



【0008】(式中、R¹及びR²は前記と同じである。)で表わされるm-アミノフェノール誘導体と無水フタル酸とを水溶性の脂肪族低級カルボン酸中で反応させてケト化を行ない、(b) 次いで、得られた反応液に水、又は水と水溶性有機溶剤との混合溶剤を加え、晶析して、ケト酸の結晶を得ることを特徴とする。

【0009】本発明において、出発物質として用いる上記一般式(II)で表わされるm-アミノフェノール誘導体としては、例えば、N,N-ジメチル-m-アミノフェノール、N,N-ジエチル-m-アミノフェノール、N,N-ジ-n-プロピル-m-アミノフェノール、N,N-ジ-n-イソプロピル-m-アミノフェノール、N,N-ジ-n-ブチル-m-アミノフェノール、N-メチル-N-エチル-m-アミノフェノール、N-エチル-N-イソプロピル-m-アミノフェノール、N-エチル-N-n-ブチル-m-アミノフェノール、N-エチル-N-イソアミル-m-アミノフェノール、N-エチル-N-ヘキシル-m-アミノフェノール、N-エチル-N-シクロヘキシル-m-アミノフェノール等を挙げることができる。

【0010】本発明によるケト酸の製造方法において、ケト化反応は、上記したようなm-アミノフェノール誘

導体と無水フタル酸とを反応溶剤としての水溶性の脂肪族低級カルボン酸中で反応させるものである。ここに、上記水溶性の脂肪族低級カルボン酸として、酢酸、プロピオン酸、酪酸等を挙げることができるが、水との相溶性や扱いやすさ等を考慮すれば、酢酸が最も好ましく用いられる。

【0011】このような水溶性カルボン酸は、本発明のケト化反応において、前記m-アミノフェノール誘導体の1重量部に対して、通常、0.1～5.0重量部の範囲で好ましく用いられるが、反応の容易さや一次晶析の回収率等を考慮すれば、特に、0.2～2.0重量部が好ましく用いられる。一方、無水フタル酸は、前記m-アミノフェノール誘導体に対して、通常、1.0～5倍モルの範囲で用いられるが、特に好ましくは、1.05～2倍モルの範囲で用いられる。

【0012】本発明において、ケト化反応の温度や時間は、反応に用いる溶剤や無水フタル酸の量によって、適宜に決められるべきであるが、通常は、65～150℃の温度で5～30時間の範囲であり、より好ましくは、70～120℃の温度で6～20時間の範囲である。本発明の方法によれば、上述したケト化反応の終了後、得られた反応液に、ケト酸に対して貧溶剤である水、又は水と水溶性有機溶剤との混合溶剤を加え、ケト酸を晶析させる。

【0013】この晶析工程において、ケト酸に対する貧溶剤として、水のみを反応液に加えるときは、この水の量は、ケト酸の溶解度等を考慮して、適宜決められるべきであるが、通常、水と反応に用いた溶剤との容量比が0.1/9.9～7/3、特に好ましくは、0.5/9.5～6/4の範囲にあるのが好ましい。しかし、これに限られるものではない。一般的には、反応液に加える水の量が多くなると、反応中に副生したローダミンの結晶への混入量が増加し、結晶の性状を悪化させ、一方、加える水の量が少なすぎるとときは、ケト酸の回収量が低下する。

【0014】更に、本発明においては、反応液に水を加えた後のこの水を含む溶剤の全量は、析出するケト酸のスラリー濃度が5～40%、特に好ましくは10～30%程度となるように、予め、前記ケト化反応に用いる溶剤量を適宜に設定することが望ましい。本発明の方法においては、ケト酸に対する貧溶媒として、水と水溶性溶剤との混合溶剤を用いることもできる。このような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール等の脂肪族低級アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、酢酸、プロピオン酸等の脂肪族低級カルボン酸を挙げることができる。本発明においては、これらの水溶性溶剤は、前記ケト化反応において用いた反応溶剤とも相溶性を有することが好ましい。上記したなかでは、特に、メタノール又は酢酸を好ましい溶剤として挙げることができる。

【0015】水とこれら水溶性溶剤との混合比は、用い

る溶剤やケト酸の種類、反応溶剤等によつて適宜に決められるべきであるが、通常、容量比にて、1/9～9/1の範囲が好ましい。しかし、これに限定されるものではない。ケト酸として更に高純度のものが必要である場合には、本発明の方法によつて得たケト酸を精製すればよい。そのための精製の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、水と水溶性有機溶剤との混合溶剤から再結晶精製する方法を挙げることができる。上記再結晶のための混合溶剤としては、前述した晶析にて用いた混合溶剤と同じ種類の混合溶剤を用いることが好ましい。

【0016】このような方法によれば、再結晶精製を行なつた後、析出したケト酸を済過した再結晶母液を前述した晶析母液として再利用することができ、かくして、再結晶精製におけるケト酸の母液への損失を低減することができ、更に、晶析母液から溶剤を回収し、これを再結晶溶剤として用いることもできる。このようにして、本発明の方法によれば、出発物質として用いる前記m-アミノフェノール誘導体に応じて、例えば、4-N,N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N,N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N,N-ジ-n-ブロピルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N,N-ジイソブロピルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N,N-ジ-n-ブチルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N-メチル-N-エチルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N-エチル-N-イソブロピルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N-エチル-N-n-ブチルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N-エチル-N-イソアミルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N-エチル-N-ヘキシルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、4-N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ-2-ヒドロキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等のケト酸を得ることができる。

【0017】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、アルカリ等を用いることなく、水と水溶性溶剤を晶析溶剤として用いる晶析法によつて、容易にケト酸を反応混合物から高回収率で回収することができ、従つて、中和排水等を生じることなく、簡単なプロセスにて工業的に有利にケト酸を得ることができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

5

N-エチル-N-イソアミル-m-アミノフェノール 5.175 g (0.25モル)、無水フタル酸 66.6 g (0.45モル) 及び酢酸 37.5 ml を反応器に仕込み、窒素下、80°Cで9時間反応を行なつた。反応終了後、60°Cまで冷却し、水-メタノール混合溶剤 (容量比4/6) 250 ml を加えた。得られた混合物を60°Cからそのまま、徐々に冷却し、晶析を行なつて、析出した結晶を遠心分離器で汎過した。この際、同じ組成の水-メタノール混合溶剤 125 ml にて結晶をリーンスした。これを乾燥して、結晶 72.1 g を得た。この結晶におけるケト酸の純度は 98.9% であった。

【0019】実施例2

実施例1において、無水フタル酸の量を 55.5 g に、酢酸の量を 25 ml に変えた以外は、実施例1と全く同様に処理した。晶析による結晶の収量は 65.6 g (純度 93%) であった。更に、この結晶を水-メタノール混合溶剤 (容量比2/8) 250 ml から再結晶を行なつて、純度 99.9% 以上のケト酸を回収率 89% にて得た。

実施例3

実施例1において、反応後に反応液に加える水-メタノール容量比を 4/6 から 4.5/5.5 に変えて、晶析を行なつて、純度 98.4% のケト酸の結晶 73.4 g を得た。

【0020】実施例4

N-エチル-N-イソアミル-m-アミノフェノール 5.175 g (0.25モル)、無水フタル酸 66.6 g (0.45モル) 及び酢酸 135 ml を反応器に仕込み、窒素下、80°Cで20時間反応を行なつた。反応終了後、水 110 ml を加え、そのまま、徐々に冷却して、晶析を行なつた。析出した結晶を遠心分離器で汎過し、水-酢酸混合溶媒 (容量比4.5/5.5) 125 ml でリーンスした。これを乾燥して、結晶 90.0 g を得た。この結晶におけるケト酸としての純度は 80.1% であった。更に、この結晶を水-メタノール混合溶媒 (容量比2/8) 250 ml から再結晶して、純度 99.9% 以上のケト酸を回収率 87% にて得た。

【0021】実施例5

N,N-ジエチル-m-アミノフェノール 55.25 g (0.25モル)、無水フタル酸 66.6 g (0.45モル) 及び酢酸 37.5 ml を反応器に仕込み、窒素下、80°Cで9時間反応を行なつた。反応終了後、60°Cまで冷却し、水

-メタノール混合溶剤 (容量比2/8) 250 ml を加えた。60°Cからそのまま、徐々に冷却し、晶析を行なつて、析出した結晶を遠心分離器で汎過した。このとき、同じ組成の水-メタノール混合溶剤 125 ml で結晶をリーンスした。これを乾燥して、結晶 85.2 g を得た。この結晶におけるケト酸としての純度は 98.0% であった。

【0022】実施例6

N,N-ジエチル-m-アミノフェノール 41.25 g (0.25モル)、無水フタル酸 66.6 g (0.45モル) 及び

酢酸 37.5 ml を反応器に仕込み、窒素下、80°Cで9時間反応を行なつた。このとき、一部、ケト酸の結晶が析出し、スラリー状態となつた。反応終了後、60°Cまで冷却し、水-メタノール混合溶剤 (容量比0.5/9.5) 250 ml を加えた。60°Cからそのまま、徐々に冷却し、晶析を行なつて、析出した結晶を遠心分離器で汎過した。このとき、同じ組成の水-メタノール混合溶剤 125 ml で結晶をリーンスした。これを乾燥して、結晶 71.9 g を得た。この結晶におけるケト酸としての純度は 98.9% であった。更に、この結晶を水-メタノール混合溶剤 (容量比0.5/9.5) 250 ml から再結晶を行なつた。このとき、結晶全量は溶解せず、スラリー状態となつた。約 30 分間、そのまま攪拌を行なつた後、冷却して、結晶を回収した結果、純度 99.9% 以上のケト酸を回収率 98% にて得た。

【0023】実施例7

実施例1において、晶析溶剤を、同様に反応、晶析、再結晶して得た、再結晶母液を濃縮し、所定の水-メタノール比に調整して用いた以外は、実施例1と全く同様に処理して、結晶 79.8 g (純度 98.1%) を得た。これを再結晶して、純度 99.9% 以上のケト酸を回収率 90% にて得た。

【0024】実施例8

実施例1において、晶析溶剤及び再結晶溶剤として、メタノールに代えて、共にイソプロパノールと水との混合溶剤、即ち、晶析溶剤には、水/イソプロパノール容量比 3/7 の混合溶剤を、再結晶溶剤には、水/イソプロパノール容量比 1/9 の混合溶剤をそれぞれ用いた以外は、実施例1と全く同様に処理して、純度 96.9% の結晶 73.8 g を得、これを再結晶して、純度 99.7% のケト酸を回収率 93% にて得た。